

JP-A-48-5900

**What is claimed is:**

An epoxy resin composition containing one or more sulfonates which are selected from a sulfonate of an imidazole or its derivative(s) as a curing agent or a cure accelerator.

②特願昭 46-38632 ①特開昭 48-5900

④公開昭48.(1973) 1.25 (全7頁)

審査請求 無

前記号なし

(2,000円)



特

許

願 (B1)

昭 46 年 6 月 4 日

特許庁長官殿

発 明 の 名 称

エポキシ樹脂組成物

発 明 者

住 所

茨城県日立市宮田町3005番地

氏 名

日立化成工業株式会社 山崎工場内

牧 野 大 輔 (ほか3名)

特 許 出 願 人

郵便番号

100

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

氏 名

(443) 日立化成工業株式会社

代 表 者 藤 久 保 三 四 郎

代 理 人

郵便番号

100

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 株式会社日立製作所内

氏 名

(0850) 弁護士 小 川 勝

添 附 書 類 の 目 録

(1) 明 細 書

1通

(2) 図 面

1通

(3) 発 明 者 氏 名 簿

1通

(4) 特 許 願 書

1通



46 038632

方 式 査



前記以外の発明者

住 所

茨城県日立市宮田町3005番地

氏 名

日立化成工業株式会社 山崎工場内

氏 名

阿 保 雅 宏

住 所 同上

氏 名

小 原 光 雄

住 所 同上

氏 名

金 沢 均

明 細 書

発明の名称

エポキシ樹脂組成物

特許請求の範囲

イミダゾール、その誘導体のスルホン酸塩またはそれらの混合物を硬化剤あるいは硬化促進剤として使用してなるエポキシ樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は揺変性の持続時間の延長されたエポキシ樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、イミダゾールあるいはその誘導体のスルホン酸塩、例えば2-エチル-4-メチルイミダゾールのメタンスルホン酸塩、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールのパラトルエンスルホン酸塩を硬化剤あるいは硬化促進剤として使用することにより、エロジール等の添加によつて生じたエポキシ樹脂組成物の揺変性の持続時間を延長せしめる方法に関するものである。

揺変性を有するエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂の優れた特性、圧縮法に比較してより少な

い樹脂量で被覆できること等から、コンデンサー、抵抗体、集積回路等の小型電子部品の浸漬塗布(デイツプコーティング)に広く用いられている。然るに、通常の市販硬化剤あるいは硬化促進剤を用いた場合のエポキシ樹脂組成物の揺変性の持続時間は、後の実施例にも示す様に、アミン硬化、酸無水物硬化のいずれの場合でも、25℃で最高10時間程度である。従つて、例えば上記電子部品等のデイツプコーティングにおいては、数時間後には垂れが発生し、十分な被覆効果が期待できないことから、頻りに樹脂を取り換えねばならず、煩雑であると同時にまた不経済でもある。

本発明者らはこれらの点に鑑み、エポキシ樹脂組成物の揺変性の持続時間を延長すべく種々検討の結果、本発明を完成したものである。

本発明における硬化剤あるいは硬化促進剤としては、イミダゾールおよびその誘導体のスルホン酸塩が用いられるが、イミダゾール誘導体は下記の式で示され、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は水素原子、

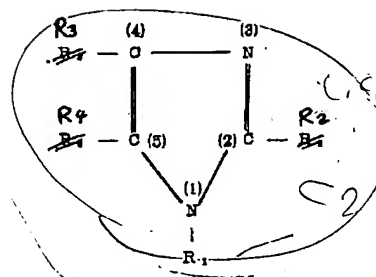
- 2 -

1-シアノエチル-2-フエニルイミダゾール等があげられる。

スルホン酸としては、式  $R-SO_3H$  で表わされるものが用いられる。ここでRはハロゲン原子、メチル基、フエニル基等の有機ラジカル等を表わす。上記一般式で表わされるものとしては、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、パラフエノールスルホン酸、メタニル酸、スルファニル酸、クロロスルホン酸等がある。

イミダゾールスルホン酸塩の合成は、概ね Warren (U.S. 3,356,645) が行なつたイミダゾールカルボン酸塩、磺酸塩の合成方法に沿つて行うことができる。即ち所定のイミダゾール(固体の場合には融点以下に加熱する)とスルホン酸とを所定量ずつ混合し、混合液を100~200°Cに加熱して反応を行わしめる。この際溶媒を加える必要はないが、時に応じて使用してもよい。十分な揺変性持続効果を出すためには、イミダゾール1グラム当量に対して1~2グラム当量のス

- 4 -



例えば炭化水素ラジカル、シアノエチル基等の有機ラジカル等を表わす。上記一般式で表わされるイミダゾール誘導体としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,4-ディメチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フエニルイミダゾール、2-フエニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、

- 3 -

ルホン酸を加えなければならない。

本発明に用いられるエポキシ樹脂とは、1個以上のエポキシ基  $\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  をもつ化合物をいう。

これらの化合物は飽和であつてもよいし不飽和であつてもよい。また直鎖脂肪族、環式脂肪族、芳香族系であつてもよいし、ヘテロ環を含むものであつてもよい。またハロゲン、水酸基、エーテルラジカル等の置換基による誘導体であつてもよい。また単量体であつてもよいし、それらの重合体であつてもよい。

上記エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンとビスフエノールAとの縮合によつて得られるもの(例えばシエル社のエピコート828、ダウケミカル社のD.E.R. 332、チバ社のQY 250等)、ノボラック型のもの(例えば住友化学工業株式会社のEP 5101等)、脂環式のもの(例えばユニオンカーバイド社のチツソノックス206、221等)、ポリグリコール型のもの(例えばダウケミカル社のD.E.R. 752等)、グリセリン型

- 5 -

のもの(例えばシエル社のエビコート812等)、オレフィン型のもの(例えばロープナルグリシルエーテル、ブタンジオールジグリシルエーテル等)等が用いられる。

本発明において、イミダゾールスルホン酸塩を硬化促進剤として用いる場合には、硬化剤として酸無水物が用いられる。酸無水物としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(3(or 4)-メチル-1, 2, 5, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、日立化成工業特製、商品名 HN 2200)、無水メチルハイミツク酸(3(or 4)-メチル-2, 5-エンドメチレン-1, 6-ディヒドロ無水フタル酸、日立化成工業特製、商品名 MHACP)、HHPA(1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサヒドロ無水フタル酸)、HY 905(チバ社製)等々がある。

本発明においては、上記エポキシ樹脂あるいはその混合物に、撚変性付与剤としてエロジール(Aerosil, 日本エアロジルK.K. 商品名 シラノール基を含む  $\text{SiO}_2$ )、カーボンブラック等を添加したものを基本的な配合とするものをA液

- 6 -

顔料等を加えることができる。このA液とB液とを所定量混合して最終的な樹脂組成とされる。

本発明の実施例を説明する。

#### 実施例 1.

本実施例においては、2-エチル-4-メチルイミダゾールメタンスルホン酸塩(2E4MZ/MSA)、パラトルエンスルホン酸塩(2E4MZ/PTSA)、およびベンゼンスルホン酸塩(2E4MZ/BSA)の合成と、これらの塩をエポキシ樹脂-酸無水物系の硬化促進剤として使用する。

#### 合 成

撚拌棒を付属した反応容器中に55g(0.5モル)の2-エチル-4-メチルイミダゾールを入れ、約70℃に加熱する。撚拌下にメタンスルホン酸48g(0.5モル)、あるいはパラトルエンスルホン酸95g(0.5モル)または190g(1モル)、あるいはベンゼンスルホン酸68g(0.5モル)を加える。次いで140-160℃に1-2時間保ち、反応を行なわしめる。2E4MZ/

- 8 -

とする。A液にはこの他、その目的によつて非反応性希釈剤(例えばキシレン等)、非反応性可撚性付与剤(例えばチバ社のDYO40等)、ファイラー(例えば石英ガラス、アルミナ等)、顔料、染料等を加えてもよい。

エポキシ樹脂組成物の硬化には大別してアミン硬化と酸無水物硬化とがある。アミン硬化の場合には、イミダゾールあるいはイミダゾールスルホン酸塩をB液と呼ぶ。使用量は10-15PHR(Per hundred of ~~resin~~ <sup>resin</sup> 樹脂100gに於いてのg数。以下同じ)が適当であるが、硬化条件等によつてある程度任意に変えることができる。酸無水物硬化の場合は、上記酸無水物あるいはそれらの混合物に、硬化促進剤としてイミダゾールまたはイミダゾールスルホン酸塩あるいはそれらの混合物を加えたものを基本組成とするものをB液と呼ぶ。硬化促進剤は0.5-3PHRが適当であるが、硬化条件等によつて任意に変えることができる。B液にはこの他、その目的によつて他の硬化剤、硬化促進剤、非反応性希釈剤、ファイラー、

- 7 -

MSAは黒褐色の粘稠液体、2E4MZ/PTSAは、2E4MZとPTSAのモル比が1:1のもの[2E4MZ/PTSA(1/1)]、1:2のもの[2E4MZ/PTSA(1/2)]の両者とも茶褐色固体、2E4MZ/BSAは褐色半固体である。本例に用いた硬化剤メチルテトラヒドロ無水フタル酸に対しては、塩が固体の場合には加熱して液状にすることにより、上記いずれの塩も室温で容易に溶解する。

硬化促進剤としての使用

表 1

A 液	B 液
エビコート828* 100g	HN 2200**** 81g
ロープナルグリシル**	硬化促進剤 0.02mol
エーテル 10g	
エロジール380*** 8g	

\*シエル社製

\*\*日本油脂特製

\*\*\*日本エアロジル特製

\*\*\*\*日立化成特製

表1に示す組成で、硬化促進剤としては、2E4

- 9 -

MZ、2E4MZ/MBA、2E4MZ/PTSA  
(1/1) (2E4MZとPTSAのモル比=1/1)、  
2E4MZ/PTSA (1/2) (2E4MZとPTSA  
のモル比=1/2)、2E4MZ/BAAを用いて、  
各々の揺変性の持続時間を比較検討した。

図1に各組成物の25℃における粘度の経時変化を示す。縦軸はビスメロン型回転粘度計、4番ローターで測定した0.3回転/分と3.0回転/分における粘度の比 $\eta_{0.3rpm}/\eta_{3.0rpm}$ を表わす。この $\eta_{0.3rpm}/\eta_{3.0rpm}$ は揺変性の程度を表わす量と考えることができ、この値が大きい組成物程良い揺変性を有しているとみなすことができる。またこの値が低下しはじめる点を、揺変性が消失しはじめる時間とみなすことができる。

2E4MZの場合には、2-3時間程度の揺変性持続時間しか有しないのに対し、そのスルホン酸塩では、20-30時間以上の安定性をもっていることがわかる。イミダゾールと酸とのモル比の違いによる揺変性持続時間には、2E4MZ/  
-10-

PTSA、1B2MZ/PTSAは黒褐色半固体、  
C11Z/PTSAは茶褐色固体である。本例に用いた硬化剤メチルテトラヒドロ無水フタル酸に対しては、2E4MZ-CN/PTSA、1B2MZ/PTSAは塩を50℃に加熱して液状にすることにより室温で容易に溶解する。またC11Z/PTSAは80℃加熱下で容易に溶解する。

硬化促進剤としての使用

表 2

A 液		B 液	
DER 332*	100g	HN 2200	100g
テツソノックス221**	20g	硬化促進剤	0.025mol
フェニルグリシ ジルエーテル***	5g		
エロジール 380	9g		

\*ダウケミカル社 \*\*UCC社 \*\*\*チノ製 商品名 NMR-014

表2に示す樹脂組成で、2E4MZ-CN、1B2MZ、C11Z、2E4MZ-CN/PTSA、1B2MZ/PTSA、C11Z/PTSAを硬化促進剤として用い、各々の揺変性の持続時間を比

-12-

PTSA (1/1)、2E4MZ/PTSA (1/2) の例に示される様に、本質的な差異はみられなかった。

## 実施例2

本実施例においては、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールパラトルエンスルホン酸塩(2E4MZ-CN/PTSA)、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールパラトルエンスルホン酸塩(1B2MZ/PTSA)、2-ウンデシルイミダゾールパラトルエンスルホン酸塩(C11Z/PTSA)の合成と、これらの塩をエポキシ樹脂-無水物系の硬化促進剤として使用する。

## 合 成

合成は実施例1に従って行うことができる。いずれの場合にもイミダゾールと酸とのモル比を1:1として合成を行なった。室温で固体である2-ウンデシルイミダゾールは、あらかじめ90℃に加熱し、液状としてから酸を加えた。これらの塩の室温における性状は、2E4MZ-CN/  
-11-

較検討した。

図2に各組成物の25℃における粘度の経時変化を示す。測定方法は実施例1に従ったが、2E4MZ-CN、1B2MZを用いた場合は粘度が低いため、3番ローターを用いた。

2E4MZ-CN、1B2MZの場合には良い揺変性が得られないが、これらをパラトルエンスルホン酸の塩にすることにより、良い揺変性が得られる。また揺変性持続時間も、後者は前者の10倍以上に達している。C11Zを用いた場合には、2E4MZ-CN/PTSA、1B2MZ/PTSAと比較してその揺変性持続時間が長くなっているが、C11Z/PTSAと比較すると若干劣っていることがわかる。

## 実施例3

本実施例は、実施例2における2E4MZ-CN、2E4MZ-CN/PTSAを硬化促進剤とし、硬化剤として無水メチルヘイミックス酸を用いることに關したものである。

表3に示す樹脂組成で、揺変性の持続時間を比

-13-

較検討した。図3に結果を示す。スルホン

表 3

A 液	B 液
DER 5101* 100%	MHAC-P*** 117%
チツソツクス206** 20%	硬化促進剤 0.029mol
エロジール 380 8%	

\*\* UCC社製

\* 住友化学株式会社製

\*\*\* 日立化成株式会社製

酸塩を使用することによつて揺変性の安定性が飛躍的に増大する。

## 実施例 4.

本実施例は、実施例1における2E4MZ、2E4MZ/PTSAを硬化促進剤とし、HY 905（チバ社製）を硬化剤として用いることに関したものである。

表 4

A 液	B 液
DER 580* 100%	HY 905*** 86%
ブタンジオールジグリシジル エーテル**30%	硬化促進剤 0.017mol
エロジール 380 9%	

-14-

定化されることがわかる。

## 実施例 6

本実施例では、表6に示された樹脂組成で、2E4MZ、2E4MZ/PTSAを硬化促進剤として用いた場合の硬化樹脂の若干の特性を比較検討した。表7に130℃で2時間硬化させたものについての室温での特性値を示した。

表 6

A 液	B 液
DER 332 100%	HN 2200 95%
EP 4000 50%	硬化促進剤 0.03mol
エロジール 380 8%	

表 7

項 目	2E4MZ	2E4MZ/PTSA
熱変形温度 (℃)	78	72
体積抵抗率 (Ω・cm)	>10 <sup>15</sup>	>10 <sup>15</sup>
誘電率	3.6	2.9
誘電正接 (δ)	0.4	0.7

-16-

\* ダウケミカル社製

\*\* チバ社製 商品名 DY022

\*\*\* チバ社製

表4に示す樹脂組成で揺変性の持続時間を比較検討した。図4に結果を示す。硬化剤としてHY 905を用いた場合でもスルホン酸塩を使用することにより、揺変性が安定化される。

## 実施例 5.

本実施例は、2E4MZ-CN、2E4MZ-CN/PTSAを硬化剤として用いた、アミン硬化の例である。

表 5

A 液	B 液
DER 334 J* 100%	硬化剤 0.067mol
EP 4000** 50%	
エロジール 380 5%	

\* ダウケミカル社製

\*\* 旭電化株式会社製

表5に示す樹脂組成で揺変性の持続時間を比較検討した。図5に結果を示す。イミダゾールスルホン酸塩を硬化剤として用いた場合でも、イミダゾールを用いるのに比較して、数十倍揺変性が安

-15-

2E4MZ/PTSAを用いたものは、2E4MZを用いたものとほぼ同等の特性値を有していることがわかる。

エロジール等の添加によつて生じたエポキシ樹脂組成物の揺変性は、イミダゾールあるいはその誘導体を硬化剤あるいは硬化促進剤として用いると数時間程度しか持続せず、実際のディップコーティング作業において数時間後には垂れが発生し、十分な被覆効果が期待できない。然るに、イミダゾールあるいはその誘導体のスルホン酸塩を硬化剤あるいは硬化促進剤として使用することにより、エポキシ樹脂組成物の揺変性持続時間を大巾に延長することができる。従つて実際のディップコーティング作業において、樹脂組成物を十乃至数十時間連続して使用する事が可能である。

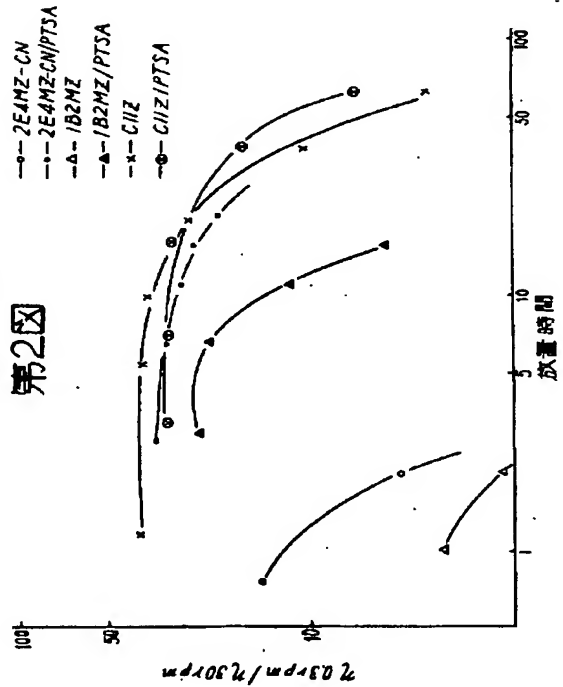
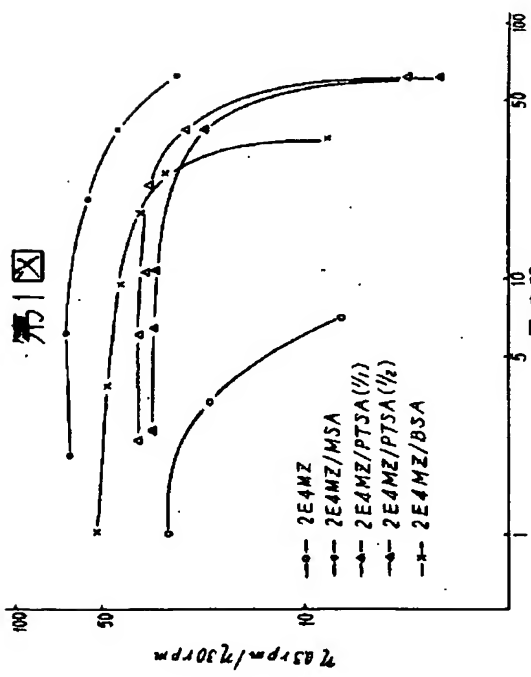
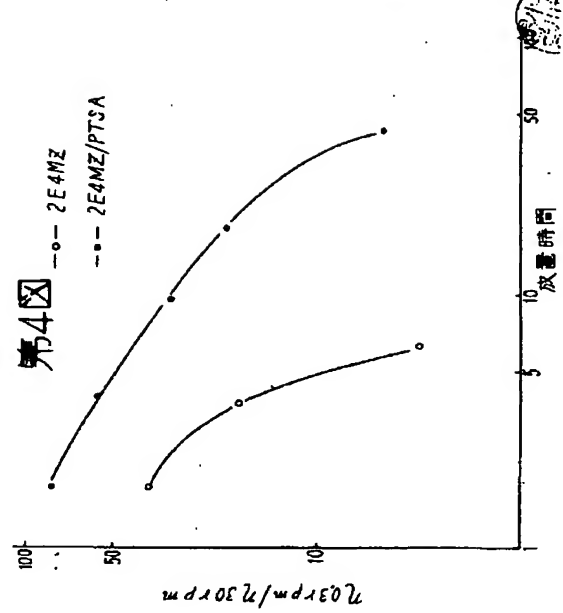
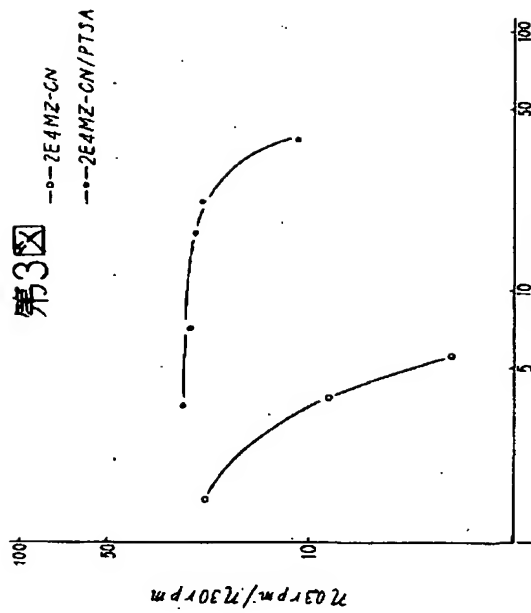
## 図面の簡単な説明

第1図乃至第5図は、各種硬化剤、硬化促進剤を用いた際の揺変性の経時変化を表わす図である。

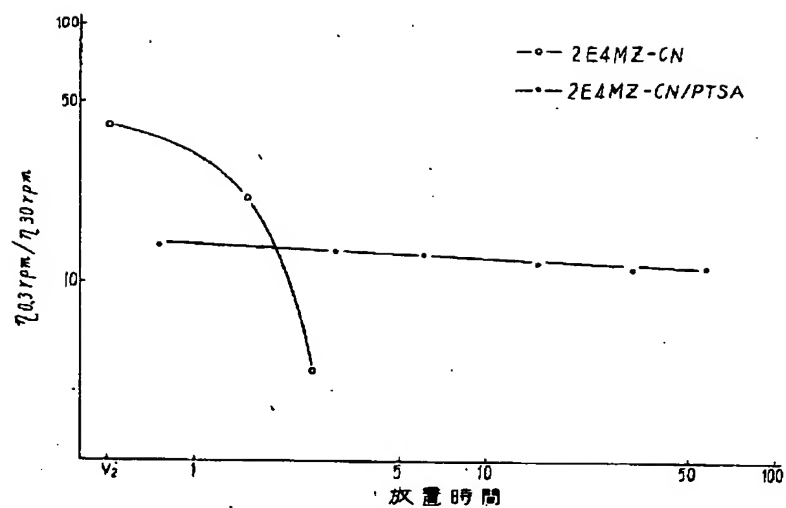
代理人 弁護士 小川 勝

-539-

-17-



第5図



代理人 弁理士 小川

